

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Washington D.C. 20231
United States of America

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 31 August 1995 (31.08.95)	
International application No.: PCT/EP95/00566	Applicant's or agent's file reference: H 1215/1556 PCT
International filing date: 16 February 1995 (16.02.95)	Priority date: 24 February 1994 (24.02.94)
Applicant: KLUTH, Hermann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
29 July 1995 (29.07.95)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 730.91.11
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

26 August 1996 (26.08.96)

International application No.

PCT/EP95/00566

International filing date (day/month/year)

16 February 1995 (16.02.95)

Applicant

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

C. Carrié

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/70, B65D 83/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/23173 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 1995 (31.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00566 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1995 (16.02.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 05 983.3 24. Februar 1994 (24.02.94) DE P 44 41 696.2 24. November 1994 (24.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLUTH, Hermann [DE/DE]; An der Garather Motte 22, D-40595 Düsseldorf (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Adolf-Butenandt Strasse 25a, D-27616 Beverstedt (DE). KOLENDA, Felic- itas [DE/DE]; Lindenstrasse 6, D-40789 Monheim (DE). HÜBNER, Wilfried [DE/DE]; Richrather Strasse 64, D- 40764 Langenfeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: CELLULAR PLASTIC FROM DISPOSABLE PRESSURIZED AEROSOL CANS (54) Bezeichnung: SCHAUMLKUNSTSTOFF AUS EINWEG-DRUCKBEHÄLTERN (57) Abstract <p>Described is a composition, contained in disposable aerosol cans, for the production of cellular plastics, the composition being characterized in that the composition residue remaining in the can has a diisocyanate monomer concentration of less than preferably 5.0 % by wt. relative to the amount of residue in the emptied container. Since this concentration is reduced by a factor of approximately 2, the residue is much less damaging to the environment than before. The composition contains in particular polymer MDI which can be produced from technical-grade MDI with an average number of functional groups per molecule of > 2.3 by separating off the diphenylmethanediisocyanates.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird eine Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern beschrieben, die sich dadurch auszeichnet, daß ihr in dem Druckbehälter verbliebener Rest einen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als vorzugsweise 5,0 Gew.-% hat, bezogen auf den Restinhalt des entleerten Gebindes. Wegen dieses um den Faktor ca. 2 verringerten Gehaltes ist der verbliebene Rest viel weniger umweltschädigend als bisher. Die Zusammensetzung enthält insbesondere Polymer-MDI, welches aus technischem MDI mit einer durchschnittlichen Funktionalität von > 2,3 durch Abtrennung der Diisocyanato-diphenylmethane herstellbar ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Schaumkunststoff aus Einweg-Druckbehältern"

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern sowie diese Schaumkunststoffe selbst und deren Verwendung.

Schaumkunststoff sind Werkstoffe zelliger Struktur, z.B. aus PU, PS, PE oder PVC. Sie entstehen entweder durch drucklose Schaumerzeugung (z.B. mechanisch) oder durch plötzliches Entspannen von (z.B. verflüssigtem) Gas enthaltenden Polymeren oder Prepolymeren. Wird der Schaumkunststoff erst am Ort seiner Verwendung erzeugt, so spricht man von einem Ortschaum (DIN 18159). Eine besondere Form solcher Ortschäume sind feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Systeme. Die zu verschäumende Zusammensetzung befindet sich dabei in Druckbehältern, vor allem in Einweg-Druckbehältern (Aerosoldosen), wegen deren einfachen Handhabung. Ortschäume aus Polyurethan dienen vor allem im Bauwesen zum Dichten, Dämmen und Montieren, z.B. von Fugen, Dachflächen, Fenstern und Türen.

Die Herstellung von Polyurethan-Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern ist bekannt. Dabei wird ein isocyanatgruppenhaltiges Prepolymer durch Reaktion von Polyolen unter Zusatz eines Schaumstabilisators und Katalysators sowie gegebenenfalls von Weichmachern, Flammenschutzmitteln und weiteren Zusatzstoffen mit

- 2 -

organischen Di- und/oder Polyisocyanaten hergestellt. Diese Umsetzung erfolgt in Gegenwart von verflüssigtem Treibgas in einem Druckbehälter. Nach Abschluß der Prepolymerbildung kann der Schaum über ein Ventil dosiert ausgetragen werden. Der Schaum besitzt eine sahnige Konsistenz und härtet durch Einwirkung von Umgebungsfeuchtigkeit, z.B. aus der Luft unter Volumenvergrößerung aus (Einkomponentenschaum). Unmittelbar vor der Anwendung kann man auch aus einem weiteren Druckbehälter ein Aktivierungsmittel zugeben. Dieses bewirkt eine schnellere, klebfreie Durchhärtung des Schaumes (Zweikomponentenschaum). Das Aktivierungsmittel kann ein kurzkettiges Diol sein, z.B. Ethylen-, Propylen-Glykol, Butandiol-1,4 oder Glyzerin.

Ein derartig konfektioniertes Ausgangsprodukt zur Herstellung von Einkomponenten-Polyurethan-Schaumstoffen wird in der DE 40 25 843 beschrieben, wobei die Mischung ein Prepolymeres mit einer dynamischen Viskosität von 200 bis 4 000 mPa·s, gemessen bei 20 °C und ein Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% enthält. Auch hier verläuft die Bildung des Prepolymeren in der Aerosoldose.

Analog dazu wird auch in der DE 39 11 784 das Prepolymer entweder direkt in der Aerosoldose oder in einem anderen Druckbehälter hergestellt.

Ein kritischer Punkt dabei ist die Zusammensetzung des NCO-Prepolymeren. Es wird nämlich praktisch ohne Ausnahme direkt in den Druckbehältern aus Gemischen von technischem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) der durchschnittlichen Funktionalität 2,3 bis 2,7 und aus Polyolen mit einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,5 bis 3,5 in einem NCO : OH-Verhältnis von 3 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 6 : 1 in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator hergestellt. Wegen des Überschusses an MDI liegt noch viel freies,

- 3 -

nicht umgesetztes MDI vor, und zwar in einer Größenordnung von ca. 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Gesamteinhalt des Druckbehälters. Wegen dieses Gehaltes an monomerem MDI müssen die Zusammensetzungen mit "mindergiftig, enthält Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat" und dem Gefahrensymbol "Andreaskreuz" gekennzeichnet werden. Würde man anstelle von MDI leichter flüchtige Polyisocyanate zur Herstellung des Prepolymeren einsetzen, so enthielten die Reaktionsmischungen ebenfalls größere Mengen an nicht umgesetztem Diisocyanat. Laut Gefahrstoff-Verordnung müßten diese Produkte dann sogar mit "giftig" und mit dem Gefahrensymbol "Totenkopf" gekennzeichnet werden. Wegen dieser verstärkten Giftigkeit wurden derartige Diisocyanate in Dämm- und Montageschäumen aus Aerosoldosen nicht angewendet. Außerdem sind die Aushärtungszeiten von Prepolymeren aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten zur Verwendung als einkomponentige Dämm- und Montageschäume zu lang. Deshalb wird für diesen Einsatzzweck tatsächlich nur MDI verwendet.

Die aus den Prepolymeren hergestellten Schaumkunststoffe stellen kein Problem dar, da das freie MDI mit Wasser reagiert und so als Harnstoff-Einheit fest mit dem vernetzten Polyurethan verbunden ist.

Problematisch ist aber dagegen die Entsorgung von Resten solcher Prepolymeren in den Einweg-Druckbehältern. Nach den geltenden abfallrechtlichen Bestimmungen in Deutschland sind sie als Sonderabfall zu entsorgen. Die Kosten für diese Entsorgung steigen wegen des begrenzten Deponieraumes immer weiter. Es besteht daher ein Bedarf nach Dämm- und Montageschäumen, deren Reste oder Abfall leicht zu entsorgen sind.

Weiterhin problematisch sind die bei der Schaumerzeugung austretenden Dämpfe des Diphenylmethan-4,4'-diisocyanates (MDI). Wegen

- 4 -

dieser Dämpfe müssen MDI-haltige Formulierungen mit dem Hinweis "Gesundheitsschädlich beim Einatmen; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut; Sensibilisierung durch Einatmen möglich" versehen werden. Da der MAK-Wert von MDI von ursprünglich $0,02 \text{ mg/m}^3$ auf $0,01 \text{ mg/m}^3$ und neuerdings auf $0,005 \text{ mg/m}^3$ abgesenkt wurde, kann bei Intensiv-Anwendern der MAK-Wert leicht überschritten werden. Zur Vermeidung der davon ausgehenden Gefahren sind dann umfangreiche Arbeitsschutzmaßnahmen erforderlich.

Daher besteht ein Bedarf nach Dämm- und Montageschäumen, die eine erheblich verminderte Emission von Diphenylmethandiisocyanat bei der Verarbeitung zeigen.

Ein zusätzliches Problem stellen die Brandeigenschaften der PU-Schäume dar. Bei Bauanwendungen müssen diese in den meisten Ländern bestimmten Vorschriften entsprechen, in Deutschland der DIN-4102-B2 (normal entflammbar). Dazu sind hohe Zusätze von flammenhemmenden Mitteln, die Phosphor, Chlor und Brom enthalten, erforderlich. Solche Zusätze können nichtreaktiv sein, wie beispielsweise Tris(chlorpropyl)phosphat oder auch reaktiv sein wie Tetrabrombisphenol A. Beim Beflammen solcher Flammenschutzmittel enthaltender PU-Schäume entstehen toxische Brandgase wie HCl, HBr usw. Die Rauchgasdichte ist ein weiteres Kriterium für die Zulassung. Wegen der hohen Zusätze an Flammenschutzmitteln bei üblichen 1K-PU-Schäumen auf Basis von Polyetherpolyolen oder oleochemischen Polyolen - in der Regel beträgt der Gehalt 20 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Doseninhalt - bilden sich große Mengen an toxischen Brandgasen und die Rauchgasdichte ist entsprechend hoch. Es besteht daher ein Bedarf nach Schaumstoffen, die keine Bromverbindungen als Flammenschutzmittel enthalten und darüberhinaus möglichst auch nicht chlorhaltige Flammenschutzmittel. Allenfalls sollten sie einen minimalen Gehalt an halogenfreien phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln enthalten.

- 5 -

Naheliegend wäre es, die Dämm- und Montageschäume aus anderen Polymeren als PU herzustellen, z.B. aus Polystyrol.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, monomerenarme NCO-Prepolymere zur Herstellung von PU-Schaumkunststoffen einzusetzen. In der DE 44 05 983 werden PU-Kunststoffschäume beschrieben, welche als Hauptkomponente Cyclotrimerisate des Hexamethylen-1,6-diisocyanate enthalten. Die dort aufgeführten Zusammensetzungen sind jedoch sehr teuer und ihre Herstellung sehr aufwendig.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, daß der in dem Druckbehälter verbliebene Rest der Zusammensetzung mit dem Isocyanat-Prepolymeren als reaktiver Komponente spätestens 24 Stunden nach der Verschäumung einen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 2,0, insbesondere weniger als 1,0 und vor allem weniger als 0,5 Gew.-% hat, bezogen auf die Zusammensetzung insgesamt. Vorzugsweise werden diese Werte bereits nach 2 Stunden oder gar nach 0,5 Stunden erreicht.

Zweckmäßigerweise hat die Zusammensetzung bereits vor der Verschäumung einen so niedrigen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren.

Das wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß das Prepolymere bereits vor der Verschäumung solche niedrige Gehalte an Diisocyanaten hat, z.B. weil man es destilliert hat. Es kann aber auch zweckmäßig sein, die Diisocyanat-Monomeren durch Zusatz von Trimerisierungskatalysatoren unmittelbar vor oder nach der Verschäumung zu polymerisieren. Im Falle von Einkomponentensystemen ist es auch möglich, nach der Verschäumung der zurückbleibenden Zusammensetzung eine OH-Verbindung zuzusetzen, insbesondere einen Monoalkohol.

- 6 -

Die Zusammensetzung besteht notwendigerweise aus mindestens einem Isocyanat-Prepolymeren, mindestens einem Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit der OH-Gruppe, mindestens einem Treibmittel und mindestens einen Schaumstabilisator. Darüber hinaus können noch weitere Additive zugesetzt werden, z.B. Lösungsmittel, Flammschutzmittel, Weichmacher, Zellregler und Alterungsschutzmittel.

Unter einem "Isocyanat-Prepolymeren" wird ein Oligomeres mit reaktiven NCO-Gruppen verstanden, welches als Voraddukt am Aufbau des Polymeren beteiligt ist. Bei den Isocyanaten handelt es sich vorzugsweise um aliphatische Diisocyanate mit 2 bis 36, insbesondere mit 4 bis 7 C-Atomen oder um cycloaliphatische Diisocyanate mit 5 bis 30, insbesondere mit 8 bis 15 C-Atomen. Es können aber auch aromatische Diisocyanate mit 8 bis 20, insbesondere mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Die Diisocyanate sollten spätestens bei 180 °C bei 10 mbar siedend sein. Konkrete Beispiele für geeignete Diisocyanate sind: Hexamethyldiisocyanat (HDI), Tetramethyldiisocyanat (TMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Toluylen-2,6-diisocyanat (TDI), Toluylen-2,4-diisocyanat (2,6-TDI), m-Tetramethylxylenediisocyanat (m-TMXDI), p-Tetramethylxylenediisocyanat (p-TMXDI), Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI), Dimeryldiisocyanat (DDI), p-Phenylendiisocyanat (PPDI), Naphthylen-1,5'-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Tolidindiisocyanat (TODI), Bis(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H12-MDI), 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat (IMCI), Phenylisocyanat sowie Esterisocyanate aus Isocyanatocarbonsäurechloriden und silylierten Polyalkoholen (siehe Mormann: Tetrahedron Letters 28 (1987) 3087 ff und Mormann: Makromol. Chem., Makrom. Symp. 25 (1989) 117 ff).

- 7 -

Von den Diisocyanaten sind die bevorzugt, deren NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität haben. Sie ermöglichen die Herstellung von monomerenarmen Prepolymeren aus Polyolen ohne Destillation. Diisocyanate in diesem Sinne sind z.B. Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluylendiisocyanat. Bevorzugt werden Prepolymere aus IPDI mit TMP (Trimethylolpropan), sofern diese monomerenarm hergestellt wurden. Ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanprepolymeren mit geringem Restmonomergehalt wird in der EP 0 150 444 beschrieben. Demnach soll in einem ersten Reaktionsschritt das Diisocyanat mit einem mehrfunktionellen Alkohol im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umgesetzt werden. Nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen wird in einem zweiten Reaktionsschritt ein - im Verhältnis zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats des Reaktionsschrittes I - reaktiveres Diisocyanat äquimolar oder im geringen Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen zugesetzt. Gewünschtenfalls können Katalysatoren zugesetzt oder höhere Temperaturen angewendet werden. Der Inhalt der EP 0 150 444 wird ausdrücklich auch zum Bestandteil dieser Anmeldung gemacht.

Die Diisocyanate können auch bis zu einem molaren Anteil von 40, insbesondere 20 % durch Mono- oder Tri-Isocyanate ersetzt werden. Konkrete Beispiele sind: Phenylisocyanat.

Aus den Diisocyanaten können ohne weitere reaktive Komponente Isocyanat-Prepolymere hergestellt werden, indem sie zu Isocyanuraten trimerisiert werden. Diese Reaktion läuft bekanntlich in Gegenwart geeigneter Trimerisierungskatalysatoren ab (siehe z.B. Kunststoff-Handbuch, Bd. 7, Polyurethane, Seite 108). Besonders vorteilhaft sind Gemische aus Cyclootrimerisaten aus aliphatischen

- 8 -

und cycloaliphatischen Diisocyanaten, insbesondere Mischtrimerisate daraus.

Die Isocyanat-Prepolymere können aber auch durch Reaktion von Diisocyanaten mit Polyolen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren hergestellt werden. Derartige Katalysatoren sind solche, die die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der OH-Gruppe beschleunigen, nicht jedoch deren Trimerisierung. Konkrete Beispiele sind 2,2'-Dimorpholinodiethylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, Dabco X-DM (Fa. Air Products) sowie N-Ethylmorpholin. Unter Umständen können aber auch andere Katalysatoren in Frage kommen, wenn sie die Isocyanatgruppen während der Lagerung nicht trimerisieren, z.B. N-substituierte Morpholine sowie deren Mischungen mit Propylenoxid-Addukten des Triethanolamins, sowie die bekannten Metallkatalysatoren, insbesondere des Zinns.

Als Polyole zur Herstellung der Prepolymeren können alle üblichen lang- oder kurzkettigen hydroxylgruppenhaltigen Polyester und Polyether verwendet werden.

Die kurzkettigen Polyole werden in einer Menge von 0 bis 0,5, insbesondere 0,1 bis 0,3 HO-Äquivalenten pro NCO-Gruppe eingesetzt. Sie haben ein Molekulargewicht von weniger als 1 000, insbesondere weniger als 100. Konkrete Beispiele sind die Polyole, die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der langkettigen Polyole verwendet werden.

Als Polyester können Ester von Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, die mit mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen umgesetzt werden, Anwendung finden, wobei diese ebenfalls freie OH-Gruppen zur Reaktion aufweisen müssen. Beispiele für

- 9 -

aliphatische Dicarbonsäuren sind Pimelinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure sowie vorzugsweise Bernstein- und Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Als zwei- oder mehrwertige Alkohole können Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan sowie 1,4-Butandiol und 1,6 Hexandiol zur Anwendung kommen.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden, die keine freien Epoxidgruppen aufweisen und durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure enthaltenden Fettsäuregemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyceridderivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt worden sind (siehe DE 36 26 223).

Als Polyether können die nach dem bekannten Verfahren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und einem Startermolekül, das 2 bis 4 aktive Wasserstoffatome enthält, hergestellten Produkte Verwendung finden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3, Propylenoxid, 1,2- bis 2,3-Butylenoxid und Ethylenoxid. Als Startermoleküle kommen in Betracht: Wasser, Dicarbonsäuren, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose sowie amonogruppenhaltige Verbindungen. Weitere Polyole sind: Polycarbonatpolyole und Dimerdiole (Fa. Henkel).

Aus den Diisocyanaten und den Polyolen werden auf bekannte Art und Weise die Isocyanat-Polymeren hergestellt. Zur Herstellung von

- 10 -

monomerenarmen Isocyanat-Prepolymeren werden die im Überschuß vorhandenen flüchtigen Isocyanate bei Temperaturen von 100 bis 160 °C im Vakuum unter Verwendung eines Dünnschicht- oder Kurzweg-Verdampfers abdestilliert. Konkretere Angaben zur Herstellung von monomerenarmen Isocyanat-Prepolymeren durch Destillation werden z.B. in der DE 41 40 660 angegeben. Dort werden Ether- und Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Polyhydroxypolyethern und Toluylendiisocyanat hergestellt, die einen NCO-Gehalt von 11,8 bis 14,4 Gew.-%, eine mittlere NCO-Funktionalität von 3,1 bis 4,0 und einen Gehalt an freiem Toluylendiisocyanat von weniger als 0,1 Gew.-% aufweisen. Der Inhalt dieser Schrift wird ausdrücklich auch zum Inhalt der vorliegenden Patentanmeldung gemacht, soweit er sich auf die Herstellung der Prepolymeren bezieht. Nicht einbezogen wird dagegen die Anwendung der dortigen Prepolymeren zur Herstellung von Polyurethanlacken.

Auch in den Patentschriften DE 15 95 273 und US 4 128 825 wird die Herstellung bestimmter Polyaddukte des TDI mit Restmonomergehalten von minimal 0,2 % beschrieben. Auch hier wird die Herstellung dieser Prepolymeren ausdrücklich in die vorliegenden Anmeldung einbezogen.

Von den beiden Möglichkeiten monomerenarme Isocyanat-Prepolymere herzustellen, wird die Destillation gegenüber der Herstellung mit unterschiedlich reaktiven Diisocyanatgruppen bevorzugt. Das hat zur Folge, daß dann die Prepolymere nicht wie bisher üblich in dem Druckgefäß hergestellt werden können, sondern außerhalb des Druckgefäßes.

Von besonderer Bedeutung ist folgende Erkenntnis:

Verwendet man zur Herstellung des Prepolymeren technische Gemische des MDI mit Funktionalitäten von mehr als 2,7, z.B. Desmodur vp-pu-1194, so erhält man wegen der Bildung von vernetzten Gelanteilen oder hochmolekularen Spezies hochviskose, nicht mehr verarbeitbare Produkte. Es wurde nun gefunden, daß entgegen gängigen Erkenntnissen Schaumkunststoffe aus technischem MDI hergestellt werden können, wenn man die Di-funktionellen Isocyanate entfernt, so daß nur noch im wesentlichen Moleküle mit mindestens 3 Isocyanatgruppen, vorzugsweise 3 bis 10 Isocyanatgruppen und den entsprechenden aromatischen Ringen vorhanden sind (Polymer-MDI).

Dieses Polymer-MDI wird aus technischem MDI mit einer Funktionalität von mehr als 2,3, insbesondere 2,4 bis 2,7 und vorzugsweise ca. 2,7 durch Entfernung der mono- und difunktionellen Isocyanate hergestellt. Zur Entfernung eignen sich insbesondere die Dünnschicht- oder Kurzweg-Destillation im Vakuum oder die Extraktion sowie die fraktionierte Kristallisation. Der Gehalt an Diisocyanaten soll dabei auf weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10, insbesondere weniger als 5 Gew.-% verringert werden (HPLC). Die Viskosität des Polymer-MDIs beträgt 5 bis 2000 Pa·s bei 25 °C, vorzugsweise 20 bis 500, gemessen nach DIN 53015.

Falls die Viskosität des Polymer-MDIs zu niedrig sein sollte, was in der Regel bei weniger als 5 000 mPas der Fall ist, dann wird das Polymer-MDI mit Diolen zu einem Polymer-MDI-Prepolymeren umgesetzt.

Unter einem "Polymer-MDI-Prepolymeren" wird ein Oligomeres mit reaktiven NCO-Gruppen verstanden, welches als Voraddukt aus dem Polymer-MDI und mindestens einem Polyol, insbesondere einem Diol am Aufbau des Polymeren beteiligt ist. Bei dem Polymer-MDI handelt es sich vorzugsweise um ein Polymer-MDI mit einer Viskosität von > 10 000 mPas bei 25 °C. Als Polyole können alle zur Herstellung

- 12 -

der Prepolymeren üblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyester und Polyether (langkettige Polyole) mit einer Funktionalität von > 1 bis 3, insbesondere 2 sowie kurzkettige Diole verwendet werden.

Als Polyester-Diole können Ester von Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, die mit Diolen umgesetzt werden, Anwendung finden, wobei diese ebenfalls freie OH-Gruppen zur Reaktion aufweisen müssen. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäuren sind Pimelinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure sowie vorzugsweise Bernstein- und Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure und Terephthalsäure. Als zweiwertige Alkohole können Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3 Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6 Hexandiol zur Anwendung kommen.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden, die keine freien Epoxidgruppen aufweisen und durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure enthaltenden Fettsäuregemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyceridderivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt worden sind (siehe DE 36 26 223).

Als Polyether-Diole können die nach dem bekannten Verfahren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und einem Startermolekül, das 2 aktive Wasserstoffatome enthält, hergestellten Produkte Verwendung finden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3, Propylenoxid, 1,2- bis 2,3-Butylenoxid und Ethylenoxid. Als Startermoleküle kommen in Betracht: Wasser, Dicarbonsäuren, mehrwertige Alkohole wie

- 13 -

Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Dimerdiole (Fa. Henkel).

Die langkettigen Diole aus den oben genannten Bausteinen haben ein Molekulargewicht von mehr als 1 000, insbesondere 2 000 bis 6 000 (Gelchromatographie). Sie werden in einer Menge von 0 bis 0,7, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 HO-Äquivalenten pro NCO-Gruppe hinzugegeben.

Die kurzkettigen Diole werden in einer Menge von 0 bis 0,5, insbesondere 0,1 bis 0,3 HO-Äquivalenten pro NCO-Gruppe eingesetzt. Sie haben ein Molekulargewicht von weniger als 1 000, insbesondere weniger als 100. Konkrete Beispiele sind die Diole, die zur Herstellung der langkettigen Diole verwendet wurden.

Das Polymer-MDI-Prepolymer kann auch aus Polymer-MDI und Verbindungen hergestellt werden, die andere NCO-reaktive Gruppen tragen als die HO-Gruppe, z. B. die COOH-, SH-, NH₂- oder NH-Gruppe. Vorzugsweise beträgt die Funktionalität 1,5 bis 2,5, insbesondere 2.

Aus den Diisocyanaten und den Diolen werden auf bekannte Art und Weise die Polymer-MDI-Prepolymeren hergestellt. Als Katalysatoren werden solche eingesetzt, die die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der OH-Gruppe, insbesondere mit Wasser, beschleunigen, nicht jedoch deren Trimerisierung. Konkrete Beispiele sind 2,2'-Dimorpholinodiethylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, Dabco X-DM (Fa. Air Products) sowie N-Ethylmorpholin. Unter Umständen können aber auch andere Katalysatoren in Frage kommen, wenn sie die Isocyanatgruppen während der Lagerung nicht trimerisieren, z.B. N-substituierte Morpholine sowie deren Mischungen mit Propylenoxid-Addukten des Triethanolamins, sowie die bekannten Metallkatalysatoren, insbesondere des Zinns.

- 14 -

Unabhängig von der Art ihrer Herstellung sind die reaktiven Isocyanat-haltigen Komponenten auf der Basis von MDI durch folgende Merkmale charakterisiert: Sie haben einen Gehalt an Di-Isocyanat von weniger als 20, insbesondere weniger als 10, vor allem weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die reaktive Komponente. Sie haben eine NCO-Funktionalität von 2,7 bis 5, insbesondere von 2,8 bis 4 und einen NCO-Gehalt von 26,0 bis 30,0 Gew.-%, insbesondere von 27,0 bis 29,0, bezogen auf die reaktive Komponente sowie eine Viskosität von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 Pas bei 25 °C nach DIN 53015.

Die übrigen Polyisocyanate und Isocyanat-Prepolymeren sind unabhängig von der Art ihrer Herstellung durch folgende Merkmale charakterisiert: Sie haben einen Gehalt an Isocyanat-Monomeren von weniger als 3,0, insbesondere weniger als 1,0, vor allem weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere. Sie haben eine NCO-Funktionalität von 2 bis 5, insbesondere von 2,5 bis 4,2 und einen NCO-Gehalt von 8 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 23, bezogen auf das Prepolymere sowie eine Viskosität von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 Pas bei 25 °C nach DIN 53015. Die Prepolymeren werden vorzugsweise hergestellt aus aliphatischen Diisocyanaten mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen und aus cycloaliphatischen Isocyanaten mit 5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 12 C-Atomen. Darüber hinaus können aber auch aromatische Diisocyanate mit 8 bis 20 C-Atomen verwendet werden. Der Siedepunkt der Diisocyanate sollte max. bei 180 °C, vorzugsweise max. bei 160 °C bei 10 mbar liegen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoff besteht notwendigerweise aus mindestens einem Polyisocyanat- bzw. Isocyanat-Prepolymeren, mindestens einem Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit der OH-Gruppe, insbesondere mit Wasser, mindestens einem Treibmittel und min-

- 15 -

destens einen Schaumstabilisator. Darüber hinaus können noch weitere Additive zugesetzt werden, z.B. Lösungsmittel, Flamm-schutzmittel, Weichmacher, Zellregler und Alterungsschutzmittel. Es entsteht eine Lösung oder Emulsion.

Als Katalysator wird vorzugsweise 2,2'-Dimorpholinodiethylether oder Bis(2-dimethylaminoethyl)ether eingesetzt. Er soll nur die Reaktion der NCO-Gruppe mit OH-Gruppen katalysieren, nicht dagegen deren Trimerisierung bei der Lagerung.

Als Treibmittel wird vorzugsweise eingesetzt 1,1,1,2-Tetrafluor-ethan, 1,1-Difluorethan und Dimethylether. Es können aber auch eingesetzt werden n-Propan, n-Butan und Isobutan.

Als Schaumstabilisator wird vorzugsweise eingesetzt Siloxan-Oxyalkylen-Copolymeren, z.B. Tegostab B 8404 (Fa. Goldschmidt) oder Dabco DC-190, DC-193 (Air Products).

Als Weichmacher werden vorzugsweise eingesetzt: Tris(2-Chlor-propyl)phosphat, Tris(chlorethyl)phosphat, Diphenylkresylphosphat, Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Diethylethylphosphonat (DEEP).

Der Inhalt der Druckgefäße setzt sich quantitativ vorzugsweise folgendermaßen zusammen (in Gew.-%):

- 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 85 der Isocyanatkomponente,
- 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 20 an Katalysatoren,
- 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25 an Treibmittel und
- 0,1 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 an Schaumstabilisator,
- 0 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 an Weichmacher.

Von den fakultativen Additiven kann das Flamm-schutzmittel in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 15 zugesetzt werden.

- 16 -

Die übrigen fakultativen Additive können in einer Menge von 0,1 bis 3,0 zugesetzt werden, insbesondere von 0,2 bis 1,5. Bei den Angaben handelt es sich um Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Neben diesen Zusammensetzungen mit einem sehr geringen Gehalt an Diisocyanaten können auch übliche Zusammensetzungen mit den üblichen Gehalten an Isocyanaten eingesetzt werden, wenn ihnen unmittelbar vor ihrer Verwendung (Verschäumung), mindestens ein Trimerisierungskatalysator, zugesetzt werden, die zusätzlich noch die Feuchtigkeitshärtung beschleunigen können. Konkrete Beispiele für derartige Katalysatoren sind Dibutylzinndilaurat, Kaliumacetat, Kalium-2-ethylhexoat, N,N-Dimethylcyclohexylamin und Tris-2,4,6-(dimethylaminomethyl)phenol. So wird erreicht, daß nicht nur die Aushärtung des Schaumes beschleunigt wird, sondern daß auch das NCO-Prepolymere und Monomere im Behälter innerhalb 1 Tages in das polymere Isocyanurat überführt wird. Nach dieser Zeit ist nahezu kein monomeres Diisocyanat im restlichen Reaktionsgemisch mehr enthalten. Nach dieser Abreaktion können die Druckgaspackungen wie gewöhnliche Packungen entsorgt und recycclisiert werden, weil sie spätestens nach 24 Stunden nicht mehr als Gefahrstoff anzusehen sind.

Der Trimerisierungskatalysator muß getrennt von der übrigen Zusammensetzung gelagert werden und unmittelbar vor der Verschäumung hinzugefügt und gemischt werden. Dafür geeignete Aerosolpackungen sind bekannt (siehe z.B. EP 0 024 659 oder DE 36 10 345).

Um sicher zu sein, daß der Aminkatalysator und die Zusammensetzung ausreichend vermischt sind, ist es zweckmäßig, den Aminkatalysator zusammen mit einem Farbstoff und/oder Pigment zuzumischen. Falls die Mischung unvollständig war oder überhaupt nicht gemischt wurde,

- 17 -

dann ist der Schaum ungleichmäßig eingefärbt oder überhaupt nicht gefärbt.

In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung mischt man den normalen, für die Feuchtigshärtung notwendigen Katalysator schon bei der Abfüllung der Dosen zu. Nach der Entleerung der Dose wird dann ein weiterer Katalysator der in dem Druckgefäß noch vorhandenen Restmenge an Isocyanat-Prepolymerem zugesetzt, damit es innerhalb kurzer Zeit trimerisiert und sich dadurch in einen "Nichtgefahrsstoff" umwandelt. Es entstehen nämlich dabei hochmolekulare spröde Polyisocyanurate. Wenn man niedermolekulare Monoalkohole wie z.B. Ethanol und Propanol im Überschuß hinzufügt, entstehen weichmacherähnliche Urethane. Falls man Diole mit einem Molekulargewicht von < 400 im Überschuß hinzufügt, entstehen oligomere Polyurethane mit OH-Endgruppen. Beides sind ebenfalls ungefährliche Stoffe.

Dafür geeignete Druckgasverpackungen sind ebenfalls bekannt und werden z.B. für Zweikomponenten-Polyurethanschäume eingesetzt. Vorzugsweise wird der Trimerisierungskatalysator, der Monoalkohol oder das Diol automatisch nach der normalen Verarbeitung des Schaumes freigesetzt. Dazu sind allerdings spezielle Verpackungen notwendig, wie sie z.B. in der EP 446 973 und EP 349 053 beschrieben sind. Beispielhaft sei erwähnt, daß in dem Druckbehälter ein weiterer kleiner Druckbehälter mit dem Katalysator enthalten sein kann, der sich automatisch entleert, wenn der Umgebungsdruck im großen Druckbehälter durch die Schaumentnahme auf weniger als 2,5 bar gefallen ist.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzungen ermöglichen die Herstellung eines Einkomponenten-Kunststoffschaumes, der wie üblich mit Umgebungsfeuchtigkeit aushärtet. Aber auch ein Zweikomponenten-Kunststoffschaum ist ohne weiteres möglich, wenn der

- 18 -

Zusammensetzung ein Polyol in möglichst äquivalenten Mengen oder in einem geringen Unterschuß zugesetzt wird. Bei dem Polyol handelt es sich um üblicherweise eingesetzte Stoffe mit 2 bis 6 C-Atomen und 2 oder 3, vorzugsweise primären OH-Gruppen.

Der so hergestellte Kunststoffschaum eignet sich insbesondere zum Dämmen, Montieren und Dichten im Kühlgerätebau, im Transportwesen und vorzugsweise im Bauwesen, insbesondere vor Ort.

Die Erfindung wird anhand von folgenden Beispielen erläutert:

- 19 -

B e i s p i e l e

Beispiel 1:

Aus 191 g eines handelsüblichen Cyclotrimerisates des Hexan-1,6-diisocyanat, welches einen NCO-Gehalt von 22,6 Gew.-% (= 1 Mol NCO) aufweist und unter den Bezeichnungen Tolonate HDT (Rhône-Poulenc) bzw. Desmodur N 3300 (Bayer) im Handel ist, wurde durch Addition von 0,05 Mol Ethylenglykol (= 0,1 Mol OH) ein hochviskoses Addukt mit einer Viskosität von ca. 10 Pas bei 25 °C (DIN 53015) hergestellt. Zu 96 g dieses NCO-Prepolymeren wurden 2,0 g eines handelsüblichen Silikon-Tensides mit der Bezeichnung Tegostab B-8404 (Fa. Goldschmidt) sowie 2,0 g eines Katalysators mit der Bezeichnung Texacat ZF-20 (chemische Bezeichnung: Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether zugesetzt und das Gemisch in einen Einweg-Druckbehälter eingefüllt. Anschließend wurden in den Druckbehälter 25,0 g Dimethylether und 10,0 g 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFKW-134a) eingefüllt und der Druckbehälter so lange geschüttelt, bis das NCO-Prepolymere in der Treibgas Mischung gelöst war.

Der Gehalt an monomerem HDI betrug < 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung insgesamt.

Das gelöste Produkte wurde anschließend aus dem Druckbehälter entnommen und bei einer Temperatur von 25 °C (Raumtemperatur) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % in eine Fuge mit den Abmessungen 3,0 x 5,0 x 50,0 cm gebracht und dort ausgehärtet. Der entstandene Schaum war durch folgende Daten gekennzeichnet:

- 20 -

Klebfreie Zeit der Oberfläche:	10 Minuten
Zeit bis zur vollständigen Härtung:	2 Stunden
Schaumstruktur:	feinzellig
Rohdichte des Schaumstoffes:	ca. 24 g/l
Härte des erhärteten Schaumstoffes:	elastisch

- 21 -

Beispiele 2 bis 9:

Bei den folgenden Beispielen wurde neben dem HDI-Cyclotrimerisat ein technisch verfügbares IPDI-Cyclotrimerisat verwendet, welches die Firma Hüls unter der Bezeichnung Vestanate T 1890/100 vermarktet (NCO-Gehalt: 17,0 bis 17,5 Gew.-%, Schmelzbereich: 100 bis 115 °C.

Monomeren-Gehalt: < 0,7 Gew.-%).

Beispiel-Nummer		2	3	4	5
HDI-Trimer	g	90,0	80,0	64,0	48,0
IPDI-Trimer	g	10,0	20,0	32,0	48,0
Silikon-Tensid	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Texacat ZF-20	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Dimethylether	g	6,5	6,5	15,0	15,0
1,1,1-2-Tetrafluorethan	g	19,5	19,5	10,0	10,0
Summe	g	130,0	130,0	125,0	125,0
klebfreie Zeit, min		9	9	10	10
Härtungszeit, h		2	2	2	2
Rohdichte, g/l		22	24	24	23
Schaumhärte		w/hh	hh	hh	h
Formänderung, %		<1	<1	20	<5
Lagerstabilität 7)					
bei 50 °C, w		>4	>4	>4	>4

- 22 -

Beispiel-Nummer		6	7	8	9
HDI-Trimer	g	90,0	90,0	90,0	90,0
IPDI-Trimer	g	10,0	10,0	10,0	10,0
Silikon-Tensid	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Texacat ZF-20	g	2,0	2,0	2,0	2,0
Baysilonöl M 100 ¹⁾	g		0,02		
Dimethylether	g	6,5	6,5		
1,1,1,2-Tetra- fluorethan	g	19,5	19,5		21,0
1,1-Difluorethan	g			26,0	5,0
Summe	g	130,0	130,0	130,0	130,0
klebfreie Zeit, min ²⁾		9	9	9	9
Härtungszeit, h ³⁾		2	2	2	2
Rohdichte, g/l ⁴⁾		23	25	22	25
Schaumhärte ⁵⁾		hh	hh	hh	hh
Formänderung, % ⁶⁾		>30	9	15	8

Anmerkungen zu den vorhergehenden Tabellen

- 1) Baysilonöl M 100 ist ein Polydimethylsiloxan mit endständigen Trimethylsiloxo-Gruppen und einer Viskosität von $140 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 20°C der Fa. Bayer.
- 2) Die klebfreie Zeit ist die Zeit vom Beginn des Verschäumens, bis der Schaum nicht mehr klebrig ist.
- 3) Die Härtingszeit ist die Zeit von Beginn des Verschäumens, bis der Schaum mit einem Messer schneidbar ist, ohne daß Schaumreste haften bleiben.
- 4) Die Rohdichte wurde nach der SKZ-Methode bestimmt.
- 5) Die Schaumhärte wurde durch Druckversuche nach DIN 53421 bestimmt.
Die Bewertung wurde anhand der Druckspannung bei 10 % Stauchung vorgenommen.
Dabei bedeuten h (= hart) bei $> 10 \text{ N/cm}^2$,
hh (= halbhart) bei 1 bis 10 N/cm^2 und
w (= weich) bei $< 1 \text{ N/cm}^2$.
- 6) Die Formänderung wurde nach der SKZ-Methode bestimmt (= Prüfbestimmungen für Polyurethan-Montageschaumstoff, herausgegeben vom Süddeutschen Kunststoff-Zentrum im Juli 1982).
- 7) Die Lagerstabilität wurde folgendermaßen bestimmt:
Die Viskosität der Proben wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Brookfield RVT, Spindel 7, 50 Upm, 25°C) bestimmt. Anschließend wurde das Prepolymere bei 50°C gelagert und nach je 1 Woche kurzzeitig auf 25°C abgekühlt und die Viskosität erneut bestimmt. Die Dauer bis zur Verdreifachung der Startviskosität wird als Lagerstabilität definiert.
w bedeutet Wochen.

- 24 -

- 8) Der Gehalt an Diisocyanat-Monomerem im Prepolymeren bzw. in der Zusammensetzung wird auf der Grundlage der HPLC bestimmt (High Pressure Liquid Chromatographie).

Beispiel 10

A. Herstellung des monomerarmen Polymer-MDI

800 g eines handelsüblichen technischen Methyldiphenylisocyanates (MDI) mit einem Gehalt von ca. 53 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-; 2,4'-; 2,2'), einer Viskosität von ca. 200 mPas bei 25 °C, einem NCO-Gehalt von 31,0 Gew.-% und einer mittleren Funktionalität von ca. 2,7 wurden im Hochvakuum (ca. 0,05 mbar) durch Destillation in 2 Fraktionen von je ca. 400 g zerlegt. Die Sumpftemperatur betrug 160 bis 210 °C, die Brudentemperatur ca. 170 °C.

Der von den isomeren Diphenylmethan-diisocyanaten befreite Destillationsrückstand wies folgende technische Daten auf:

Aggregatzustand bei 20 °C:	hochviskos
Viskosität bei 50 °C (Pas):	102
NCO-Gehalt (Gew.-%):	28,0
Gehalt an Diisocyanat (Gew.-%):	2,5

Das Destillat stellt eine Mischung von isomeren Diphenylmethandiisocyanaten dar, die für die erfindungsgemäßen Schaumstoffe nicht von Interesse sind.

Aus dem durch Destillation erhaltenen Rückstand von monomerarmem Polymer-MDI wurden durch Zusatz üblicher nichtreaktiver Flammenschutzmittel, Weichmacher, Silikon-Tenside, Katalysatoren und Treibgase feuchtigkeitshärtende Harzlösungen in Aerosoldosen hergestellt. Die aus diesem Behälter durch Entspannen erhaltenen Schaumstoffe wurden in den wichtigsten Eigenschaften geprüft.

- 26 -

Die Zusammensetzungen (erfindungsgemäße Beispiele a bis c sowie ein Vergleichsbeispiel eines handelsüblichen 1K-PU-Schaumes) sowie die durch Ausschäumung und Aushärtung im Normklima (23 °C, 50 % relative Feuchte) erhaltenen Prüfergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Beispiel	10a	10b	10c	10V
Polymer-MDI, F = 3,4, 28 % NCO	60	60	60	
technisches MDI, 31 % NCO-Ge-				40
halt; Funktionalität (F) = 2,5				
Sojapolyol 180 1)				20
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	20	10	0	20
Benzylbutylphthalat	0	10	20	0
Siloxan-Oxyalkylen-Copolymer	1	1	1	1
Dimethylpolysiloxan	0,01	0,01	0,01	0,01
1,1,1,2-Tetrafluorethan	15,0	15,0	15,0	15,0
Dimethylether	5,0	5,0	5,0	5,0
klebfreie Zeit [Min.]	5	5	5	8
Schaumstruktur	fein-	fein-	fein-	
	zellig	zellig	zellig	
Rohdichte [kg/m ³]	29	28	28	27
Formänderung [%]	< 1	< 1	< 1	< 1
Flammenhöhe, max. [cm]	10,5	13,0	20,0	15,0
(DIN-4102, B2-Test)				

1) Ringöffnungsprodukt aus epoxidiertem Sojaöl mit MeOH;
OH-Zahl: 180.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus Einweg-Druckbehältern, dadurch gekennzeichnet, daß ihr in dem Druckbehälter verbliebener Rest spätestens 1 Tag nach der Anwendung einen Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 5,0 Gew.-% hat, bezogen auf den Restinhalt des entleerten Gebindes.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Diisocyanat-Monomeren kleiner als 2,0, insbesondere 1,0 bzw. 0,5 Gew.-% ist, bezogen auf den Gesamtinhalt des Gebindes, und zwar vorzugsweise bereits vor der Anwendung.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung vor der Anwendung folgende Komponenten enthält:
 - A) als reaktive Komponente mindestens ein Isocyanat-Prepolymer mit einem Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere, mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 5, mit einem NCO-Gehalt von 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymere und mit einer Viskosität von 5 bis 200 Pa·s bei 25 °C nach DIN 53015, wobei das Prepolymere hergestellt wurde aus aliphatischen Diisocyanaten mit 2 bis 36 C-Atomen, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit 5 bis 30 C-Atomen und/oder aromatischen Diisocyanaten mit 8 bis 20 C-Atomen, jeweils mit einem Siedepunkt von max. 180 °C bei 10 mbar,
 - B) mindestens einen Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit HO-Gruppen,
 - C) mindestens ein Treibmittel,
 - D) mindestens einen Schaumstabilisator sowie

- 28 -

E) ggfl. Additive wie Lösungsmittel, Flammschutzmittel und Weichmacher.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Komponente ein Cyclotrimerisat eines Diisocyanates (Isocyanurat) ist, insbesondere Gemische aus HDI und IPDI sowie deren Mischtrimerisate.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Komponente ein Prepolymer aus Diisocyanaten und/oder Isocyanuraten mit NCO-Gruppen und Polyolen ist.
6. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Prepolymere aus Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität der NCO-Gruppen hergestellt wurde.
7. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Mengenangaben:
 - 50 bis 90 Gew.-% des Prepolymeren,
 - 0,1 bis 5,0 Gew.-% des Katalysators,
 - 5 bis 35 Gew.-% des Treibmittels,
 - 0,1 bis 5,0 Gew.-% des Schaumstabilisators und
 - 0 bis 51,5 Gew.-% an Additiven.
8. Einkomponenten-Kunststoffschaum, herstellbar aus der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 und Feuchtigkeit.
9. Zweikomponenten-Kunststoffschaum, herstellbar aus der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als erster Komponente und einem Polyol als zweiter Komponente.

10. Kunststoffschäum nach einem der Ansprüche 8 oder 9, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Dämm- oder Montage-Schäum, insbesondere vor Ort.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung vor der Anwendung folgende Komponenten enthält:
 - A) als reaktive Komponente mindestens ein Polymer-MDI bzw. Polymer-MDI-Prepolymer mit einem Gehalt an Diisocyanat-Monomeren von weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer-MDI, mit einer durchschnittlichen NCO-Funktionalität von $> 2,7$, mit einem NCO-Gehalt von 26,0 bis 30,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymer-MDI und mit einer Viskosität von 5 bis 2 000 Pa·s bei 25 °C nach DIN 53015, wobei das Polymer-MDI herstellbar ist aus technischem MDI (Roh-MDI) mit einer durchschnittlichen Funktionalität von $> 2,3$ durch Abtrennung des Diisocyanato-diphenylmethans,
 - B) mindestens einen Katalysator für die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit HO-Gruppen,
 - C) mindestens ein Treibmittel,
 - D) mindestens einen Schaumstabilisator sowie
 - E) ggf. Additive wie Lösungsmittel, Flammschutzmittel und Weichmacher.
12. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2, 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Komponente ein Prepolymer aus dem Polymer-MDI und Polyolen, insbesondere Diolen mit 2 bis 6 C-Atomen, ist.
13. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2, 9, 10, 11 oder 12 dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Gew.-% des Polymer-MDI durch monomerarme NCO-Prepolymere des HDI, TDI,

- 30 -

IPDI, 2,4-MDI, 4,4'-MDI bzw. durch Cyclotrimerisate aliphatische Diisocyanate mit 4 bis 14 C-Atomen ersetzt werden, insbesondere um mit Feuchtigkeit härtende Schaumstoffe unterschiedlicher Härte und Elastizität herzustellen.

14. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2, oder 9 bis 13, gekennzeichnet durch folgende Mengenangaben:

- 50 bis 90 Gew.-% des Polymer-MDI bzw. seines Prepolymeren,
- 0,1 bis 5,0 Gew.-% des Katalysators,
- 5 bis 35 Gew.-% des Treibmittels,
- 0,1 bis 5,0 Gew.-% des Schaumstabilisators und
- 0 bis 51,5 Gew.-% an Additiven.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/70 B65D83/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 107 014 (MOBAY) 2 May 1984 see page 2, line 21 - page 3, line 21 see page 12, line 26 - page 16, line 22 see page 17, line 10 - line 22; claims ---	1
A	FR,A,2 022 204 (BAYER) 31 July 1970 see page 1, line 1 - page 2, line 31; claim 1 ---	1
A	EP,A,0 340 584 (BAYER) 8 November 1989 ---	
A	DE,A,40 38 400 (TBS ENGINEERING F.W. MUMENTHALER) 4 June 1992 -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 1995

Date of mailing of the international search report

11.05.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0107014	02-05-84	US-A- 4413111 CA-A- 1216589 JP-A- 59081323	01-11-83 13-01-87 11-05-84
FR-A-2022204	31-07-70	BE-A- 739443 DE-A- 1795417 GB-A- 1273376 NL-A- 6913783	02-03-70 05-01-72 10-05-72 01-04-70
EP-A-0340584	08-11-89	DE-A- 3815237 CA-A- 1320784 ES-T- 2042861 JP-A- 2011555 US-A- 4935486	16-11-89 27-07-93 16-12-93 16-01-90 19-06-90
DE-A-4038400	04-06-92	NONE	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00566

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/70 B65D83/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 107 014 (MOBAY) 2. Mai 1984 siehe Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 21 siehe Seite 12, Zeile 26 - Seite 16, Zeile 22 siehe Seite 17, Zeile 10 - Zeile 22; Ansprüche	1
A	FR,A,2 022 204 (BAYER) 31. Juli 1970 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 31; Anspruch 1	1
A	EP,A,0 340 584 (BAYER) 8. November 1989	
A	DE,A,40 38 400 (TBS ENGINEERING F.W. MUMENTHALER) 4. Juni 1992	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11.05.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00566

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0107014	02-05-84	US-A- 4413111	01-11-83
		CA-A- 1216589	13-01-87
		JP-A- 59081323	11-05-84

FR-A-2022204	31-07-70	BE-A- 739443	02-03-70
		DE-A- 1795417	05-01-72
		GB-A- 1273376	10-05-72
		NL-A- 6913783	01-04-70

EP-A-0340584	08-11-89	DE-A- 3815237	16-11-89
		CA-A- 1320784	27-07-93
		ES-T- 2042861	16-12-93
		JP-A- 2011555	16-01-90
		US-A- 4935486	19-06-90

DE-A-4038400	04-06-92	KEINE	

4

PATENT COOPERATION TREATY

PCT TRANSLATION

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 1215/1556 PCT/EP	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP95/00566	International filing date (day/month/year) 16/02/1995	Priority date (day/month/year) 24/02/1994
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G18/70		
Applicant HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items: <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 29/07/1995	Date of completion of this report 27.02.96
Name and mailing address of the IPEA/ EP Facsimile N .	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP95/0056

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1 - 26 , as originally filed.
pages _____ , filed with the demand.
pages _____ , filed with the letter of _____
pages _____ , filed with the letter of _____
- ☒ the claims. Nos. 3(in part) - 14 , as originally filed.
Nos. _____ , as amended under Article 19.
Nos. _____ , filed with the demand.
Nos. 1 - 3 (in part) , filed with the letter of 16.02.96
Nos. _____ , filed with the letter of _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____ , as originally filed.
sheets/fig _____ , filed with the demand.
sheets/fig _____ , filed with the letter of _____
sheets/fig _____ , filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims. Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



2

U

• • •

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP95/00566

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document D2 is considered to represent the closest prior art for the amended claims.

Claim 1 of D2 describes a composition for the manufacture of cellular plastics, containing an isocyanate prepolymer, a catalyst, a foaming agent and a foam stabilizer.

The difference compared with D2 lies in the fact that the number of diisocyanate monomers in the product must be less than 5.0 wt.%.

Consequently, the subject matter of the claims is novel.

This novel feature cannot, however, be considered to involve an inventive step. Document D1 discloses that by using specified diisocyanates the content of unreacted diisocyanate can be reduced to less than 1 wt.% (see in particular page 2, lines 22-25; Claims 2 and 5). Since the present Claim 1 does not contain any restriction in respect of the structure of the isocyanate, the

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT PCT/EP95/00566

isocyanates described in D1 inevitably fall within the scope of the present claims.

The dependent claims likewise do not contain any features which could be considered to support an inventive step.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP95/00566

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The application does not comply with the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), particularly as documents D1 and D2 have not been cited.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

08/702625

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 1215/1556	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 95/ 00566	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/02/95	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/02/94
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,

☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,

☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.

☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:

Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/70 B65D83/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 107 014 (MOBAY) 2. Mai 1984 siehe Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 21 siehe Seite 12, Zeile 26 - Seite 16, Zeile 22 siehe Seite 17, Zeile 10 - Zeile 22; Ansprüche ---	1
A	FR,A,2 022 204 (BAYER) 31. Juli 1970 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 31; Anspruch 1 ---	1
A	EP,A,0 340 584 (BAYER) 8. November 1989 ---	
A	DE,A,40 38 400 (TBS ENGINEERING F.W. MUMENTHALER) 4. Juni 1992 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11.03.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0107014	02-05-84	US-A- 4413111 CA-A- 1216589 JP-A- 59081323	01-11-83 13-01-87 11-05-84
FR-A-2022204	31-07-70	BE-A- 739443 DE-A- 1795417 GB-A- 1273376 NL-A- 6913783	02-03-70 05-01-72 10-05-72 01-04-70
EP-A-0340584	08-11-89	DE-A- 3815237 CA-A- 1320784 ES-T- 2042861 JP-A- 2011555 US-A- 4935486	16-11-89 27-07-93 16-12-93 16-01-90 19-06-90
DE-A-4038400	04-06-92	NONE	



4 2